

## <報文>有機燐化合物の研究(第1報) : O, O-ジア ルキル, 又はジアリルチチオ燐酸, その金属化合物及 び酸化生成物の合成に就いて

著者	山崎 太郎
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	7
号	1/2
ページ	117-122
発行年	1951-10-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32080">http://hdl.handle.net/10097/32080</a>

# 有機燐化合物の研究 (第1報)

## O, O-ジアルキル, 又はジアリルジチオ燐酸, その金属化合物 及び酸化生成物の合成に就いて

山 崎 太 郎\*

Research on the Organo-Phosphorus Compounds. (I) On the Syntheses of O, O-Dialkyl or Diaryl Dithiophosphoric Acids, Their Organo-Metallic Compounds and Oxidation Products. By Taro YAMASAKI.

O, O-dialkyl dithio-phosphoric acids were prepared with several kinds of solvents, e. g., benzene, toluene, xylene, carbon-tetrachloride, carbondisulfide and alcohols bearing same alkyl groups as the products, and it was found that carbon-tetrachloride was the best solvent.

Oxidation of the acids with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was not preferable except for Et compound.

Organo-metallic compounds of Ag, Hg, Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Na, K, Ba and Ca were prepared and compared with the results obtained by other authors. (Received June 25, 1951)

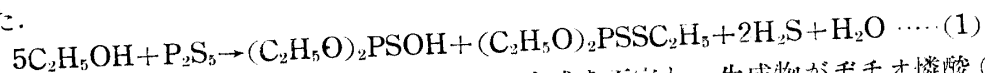
### 1. 緒 言

或る有機物が金属有機化合物を作るか否か, 又は作るとしても加熱その他の外部的エネルギーを與へなければならぬか否か, 及び生成された金属有機化合物の物理的及び化学的諸性質, 就中水に對する溶解度を研究する事は, 浮游選鑛剤を見出す上に大きな手掛りが與へられるばかりでなく, 分析有機試薬を発見する上にも極めて重要な事項である. 浮游選鑛の理論には數理論提でなく, 分析有機試薬を発見する上にも極めて重要な事項である. 浮游選鑛の理論には數理論提でなく, 分析有機試薬を発見する上にも極めて重要な事項である. 浮游選鑛の理論には數理論提でなく, 分析有機試薬を発見する上にも極めて重要な事項である. 浮游選鑛の理論には數理論提でなく, 分析有機試薬を発見する上にも極めて重要な事項である.

この試薬の一群に商品名エーロフロートと呼ばれる O, O-ジアルキル又はジアリル・ジチオ燐酸がある. この種の化合物が選鑛剤として始めて發表されたのは Whitworth<sup>1)</sup> に依る特許であるが, その後十數件の特許及び論文があるが, いづれもその用途が選鑛剤, 油脂類に含有させて金属の防蝕剤, 又は 2, 3 の誘導體がゴムの加硫促進剤として使用された以外に無かつた爲か, この方面の化学は同種の燐酸に比して著しく遅れた. その後次報記載の理由による爲か 1945 年以降次第に盛となりつゝある. 筆者はこの種の化合物に興味を持ち, いさゝか知見を得たので, 大方の御批判を得度いと敢へて發表する次第である.

この酸の合成法には 2 方法がある. 工業的に意義のあるのは第 1 の方法である.

アルコールと五硫化燐の反應は Kekulé<sup>2)</sup> により見出され, その後 Carius<sup>3)</sup> により次の様に訂正された.



しかし Pistschimuka<sup>4a)</sup> はかゝる中性エステルの生成を否定し, 生成物がジチオ燐酸  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSH}$  である事を記述して居る. 彼によれば上記の中性エステルは次の反應により合成される.

選鑛製錬研究所報告 第 112 號

\* 東北大學助教授 選鑛製錬研究所勤務 理學士

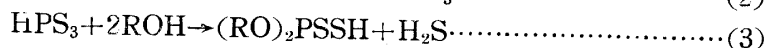
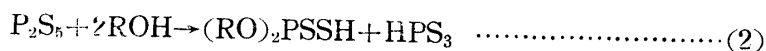
1) Whitworth, T.: U. S. Patent 1,593,232 (July 7, 1926).

2) Kekulé, A.: Ann. 90 (1858), 309.

3) Carius, L.: Ann. 112 (1859), 190.

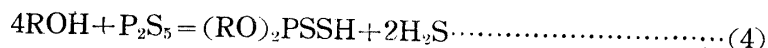
4) Pistschimuka, P.: (a) J. pr [2] 84 (1911), 748 ; (b) J. Russ. Phys. Chem. Soc. 56 (1925), 11,

$C_2H_5OPSCl_2 + C_2H_5ONa \rightarrow (C_2H_5O)_2PSS(C_2H_5)$  b. p.<sub>29</sub> 128 °C,  $d_4^{20}$  1.1338. Cambi<sup>5)</sup> によればこの酸の生成反応は次の如く進むものと述べてゐる.



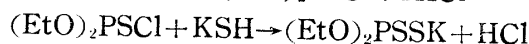
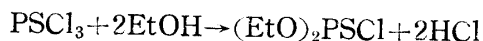
この反応の副生成物としては硫黄、水及び多硫化物が報告されてゐる.<sup>4b)</sup>

しかし中間体のメタチオリン酸の存在に就ては未だ確定して居ない. 以上の如くして Pistschimuka 以降反応は次式に従ふものと考へられてゐる. 6, 7, 8)



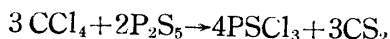
前述の Carius によればエステル部分は b. p. 150° (Barometer 0m, 7482) であるとしてゐるが、これが Pistschimuka の説く如くヂチオリン酸であるとすればヂチオリン酸はキサントゲン酸と異り、安定に取出す事が可能で、かつ同氏等は水蒸気蒸溜も可能であることを述べてゐる. この反応の溶媒として Borsky<sup>9)</sup> 等はトルオールを用ひ Fletcher 及び共同研究者<sup>10)</sup> はベンゾールを使用してゐる.

第2の方法は<sup>6)</sup>



によりカリ鹽を合成する方法であるが、この方法は工業的には余り價値がない.

筆者は第1の方法に従ひヂチオリン酸を合成した. 使用した溶媒はベンゾール、トルオール、キシロール、二硫化炭素、四鹽化炭素、アセトン及びアルコール類でアルコールの場合は(4)の式を満足する以上の過剰のアルコールを用ひて、溶媒の役目をする様にした. 前者及びアセトンに就ては何等考量すべきことがないが、二硫化炭素に對しては反応後直ちにそのアルカリ鹽を生成する時はチオ炭酸鹽及びキサントゲン酸アルカリ鹽を生ずる恐があり、四鹽化炭素を用ひる時は



の反応と、アルカリ鹽生成に際し、四鹽化炭素による鹽素化<sup>11, 12)</sup>を考量に入れなければならない. しかし前者は封管中 180~200°C に加熱する時生ずる現象であるからこの反応は考慮に入れる必要なく、後者に就ては興味深い現象があるので他日これを述べる. かくしてメチル、エチル、ノルマル及びイソプロピル、ノルマルブチル及びイソアミルアルコールより該ヂチオリン酸を生成した. 溶媒溜去後注意深く蒸溜する時は一定の沸點で蒸溜することが出来た. 又溶媒による收量の變化をヂエチル、ヂチオリン酸と比較し、四鹽化炭素及び二硫化炭素ではいずれも80%前後で最もよく、アルコールが最不適で30~40%の收量である事を知つた.

フェノール基を有するヂチオリン酸に就ては、フェノール<sup>5, 10)</sup> オルト及びパラクレゾール<sup>3)</sup>のみ報告されて居る. 筆者はこれを追試すると共に、メタクレゾールより該リン酸を合成し m. p. 47~8°を得た.

p-ニトロベンジル、フェナシル及びp-ブロムフェナシル・エステルを合成し結晶狀にこれらの酸の誘導體を得やうとしたが、いずれも不成功であつた.

これらの金屬化合物に就ては、Carius<sup>3)</sup>は  $NH_3$ , K, Na, Ba, Ca, Pb, Ag 等の化合物を合成して居るが、前記の様に使用したヂチオリン酸は不正確であり、且つこれらの金屬鹽の諸性質の記

5) Cambi, I. L.: *Chimica e industria* 26 (1944), 97; C. A. 40 (1946), 3,734.

6) Mastin T. W., G. R. Norman and R. Weilmuenster: *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945), 1,662.

7) Malatesta, L. and R. Pizzotti: *Chimica e industria* 27 (1945), 6; C. A. 40 (1946), 7,039.

8) Christman, L. J.: U. S. Patent 1,893,018 (Jan. 2, 1933).

9) Borsky, G. and R. V. Henser: U. S. Patent 1,889,943 (Dec. 6, 1932).

10) Fletcher, J. H. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950), 2,461.

11) Kamai, G.: *Compt rend. acad. Sci. U. R. S. S.* 55 (1947), 219.

12) Steinberg, G. M.: *J. Org. Chem.* 15 (1950), 637.

述がない。Pistschimuka<sup>4a)</sup> はエチルの酸の鉛鹽は m. p. 74°C であると述べ、後年 Mastin<sup>6)</sup> により確認されてゐる。Romieux<sup>13)</sup> 等はイソプロピルの酸のナトリウム鹽の特許を得、Jayne<sup>14)</sup> はアンモニア鹽の特許を得て居るが、いづれも内容が明かでない。Mastin 等<sup>6)</sup> はエチルの酸のカリ鹽は m. p. 156~7° であり、*n*-ブチル酸の水銀鹽は m. p. 61~2°C なりと報告し、Malastra 等<sup>7)</sup> はエチル及びメチルの酸のニッケル、コバルト<sup>III</sup> 及び鐵<sup>III</sup> 鹽の融點を記述してゐる。

著者はこれらの文献<sup>15)</sup> を追試した他に、エーロフロートが銅鑛、亜鉛鑛及び鉛鑛に對し選擇性を有し、黄鐵鑛に對しては抑制作用ある事實と、現在本邦に於て浮游選鑛上最大問題である銅—亜鉛鑛の分離にエーロフロート 238 番が有効であるとの記載<sup>16, 17)</sup> に基き、かゝる基礎研究より何等かの手掛りを與へられる事を念じて銅、亜鉛イオンとの反應生成物を研究した。銅<sup>II</sup> に就いてはキサントゲン酸の例から推測して次の反應を豫想した。

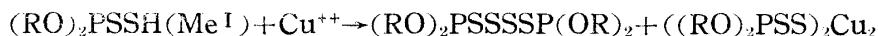


Table 1 は得られた金屬化合物の m. p. を示す。

Table 1 Melting Points of Organo-Metallic Compounds of O, O-Dialkyl Dithiophosphoric Acids.

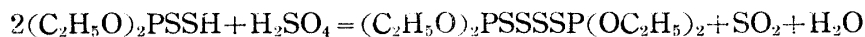
	CH <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Reference
Na		33				
K	188	(156)	166			cf. 7)
Ba	>250 decomp.	>250 decomp.	>250 decomp.	>250 decomp.		
Ca	Oily	Oily	Oily	Oily		
Hg	136 decomp.	123 decomp.	63	(61-2)		cf. 7)
				61		
Cu		186-8 decomp.				
Zn	124	189	Liquid	Liquid	128	
Cd	155	149	55-75	48		
Pb	119-120	(74)	43-4	25		cf. 5a)
		74				cf. 7)
Fe		(129)		Oily		cf. 8)
		129-30 decomp.				
Co		(140)				cf. 8)
		140-1				
Ni	(113)	(105)	58	Liquid		cf. 8)
	114	105				

( ): Results obtained by other authors.

All the melting points obtained by the author were uncorrected.

こゝに興味を引くのはメチルの酸の亜鉛鹽が水に易溶でイソプロピルのそれも比較的溶解し易いと云ふ現象で、目下これを詳細に研究中である。

エーロフロートの發見以來數種の誘導體が合成された。その内で酸化生成物である過チオ化合物がある。この化合物に就ては Johnson<sup>18)</sup> は硫酸酸化により生成したが、特許の爲詳細は不明



である。著者はメチルよりブチル該酸に就てこれを追試しエチル及びノルマルの場合にのみ適用される事を知つた。鹽素による酸化は次報に於て述べる。沃度酸化は四鹽化炭素溶液中で行ひ理論收量で生成した。其他メルカプト基酸化の常道手段である過酸化水素酸化法、アンモニアの存在に於ける空氣酸化法を試みたが、いづれも過チオ酸を得られず、前者に於ては硫酸に迄分解し

13) Romieux, C. J. and H. P. Wohnsiedler: U. S. Patent 1,748,619 (Feb. 25, 1930).

14) Jayne Jr., D. W.: U. S. Patent 2,206,284 (July 2, 1940).

15) Salzberg, P. L. and H. Werntz: U. S. 2,063,629 (Dec. 8 1935) はドデシル酸のアルカリ土類、亜鉛、鉛鹽等を記してゐるがのぞいた。

16) Petersen, W.: 邦譯 舟越丈一郎 p. 205.

17) Taggart, A. F.: Handbook of Mineral Dressing 12 10 によればエーロフロート 238 番は O, O-Di-secondarybutyl dithiophosphoric acid の鹽とのこと。

18) Johnson, B. L.: U. S. Patent 1,763,852 (Oct. 31, 1928).

19) 北村: 藥學, 57 (1937), 233; 北村, 増川: 藥學, 58 (1938), 816.

(北村氏反応<sup>20</sup>)によるキサントゲン酸定量分析に類似し、他日これを記述す、後者の場合は酸のアンモニア鹽を生成した。更にキサントゲン酸よりチキサングンを生成するとされてゐる亞硝酸も試みたが生成し得なかつた。

## 2. 實 験 の 部

### a) チチオ磷酸の合成

i) O,O-ジアルキル・チチオ磷酸の合成 攪拌器、逆流冷却器、寒暖計及び分液漏斗を供へた四頸フラスコに五硫化磷 0.2 モル及び序言で述べた溶媒各々60ccを入れ、水溶又は石綿着き金網上で加熱しつゝ、所期のアルコール 0.8 モルを滴下す。アセトン二硫化炭素及び四鹽化炭素の場合は 50°C 附近より反應開始しベンゼン、トルオール及びキシロールの場合は 70° 附近より反應が起り、硫化水素を發生し次第に溶解し始める。滴下に約 30 min を要し、その後更に 20 min 攪拌加熱を續ける時、前3者では温度 70~75°C 迄上昇、後3者では夫々 90~120°C 迄上昇し、硫化水素の發生が停止し内容物は淡黒色液狀となる。冷却後減壓で溶媒を溜去すれば、殘溜物に硫黄及び構造未定の結晶を生ず。濾別後エーテルで抽出し、エーテル溜去後減壓蒸溜に附し、溜分を再蒸溜すれば次の沸點の如く溜分のを安定に蒸溜し得た。しかしダイソアミル、チチオ磷酸は分解を起し蒸溜することが出来なかつた。(水素氣流中)

チチオ磷酸	沸 點 °C	比 重 $d_4^{20}$	硫 黄		磷	
			計 算 値	實 測 値	計 算 値	實 測 値
O,O-ジメチル チチオ磷酸	80-83/10 mm	1.1785	40.51	40.22	19.62	19.41
O,O-ジエチル チチオ磷酸	94-96/11 mm	1.1768	34.41	34.05	17.03	16.75
O,O-ディソプロピル チチオ磷酸	106-109/9 mm		29.91	29.59	14.48	14.25
O,O-デノルマル チチオ磷酸	113-116/10 mm	1.1689	29.91	29.66	14.48	14.17
O,O-デノルマル チチオ磷酸	128-132/7.5 mm	1.1602	26.45	26.05	12.81	12.56

各種溶媒中に於ける O,O-ジエチル・チチオ磷酸の收量 (各3回の收量)

	ベンゾール	トルオール	キシロール	二硫化炭素	四鹽化炭素	アセトン	アルコール
收 量(%)	73~77	65~70	60~65	78~82	78~82	75~80	39~40

ii) O,O-ジメタクレシル・チチオ磷酸の合成 五硫化磷 11g (0.05モル) メタクレゾール (メルク製) 21g (0.2モル) の混合物を攪拌しつゝ 140~160° に 30 min 加熱す。硫化水素を發生し淡黒色液狀となる。熱時にガラスフィルターで濾過し、濾液を冷却すれば固化す。m.p. 42~5°. これをベンゾール-石油エーテル (1:1) 混合溶液 15 cc を用ひ再結晶を行ふ。m.p. 47~8°. 無色。長時間空中に放置すれば褐色を帯びる。

分 析 値	計 算 値	S 20.65, P 10.02
	實 測 値	S 20.37, P 10.31

### b) 金屬化合物の合成

i) ナトリウム及びカリ鹽  $[(RO)_2PSS] Na (K)$  無水炭酸ナトリウム又は無水炭酸カリの一定量をアルコール又はベンゾール中に懸濁し、攪拌しつゝ計算量の夫々のチチオ磷酸を滴下す。メチル酸のみ反應遅く、且つ生成鹽がアルコールに比較的難溶の爲加熱するが、他はいづれも室温で反應が起り、炭酸ガスを發生する。反應終了後湯煎上減壓で (25~30 mm Hg) で溶媒を溜去し、濾過後石油エーテルで數回洗滌し乾燥する。收量理論的、これをアセトンより數回再結晶した。

分 析 値	R	メチル	エチル	プロピル
	分子式	$C_2H_5O_2PS_2K$	$C_4H_{10}O_2PS_2K$	$C_6H_{14}O_2PS_2K$
	計算値	19.40	17.41	15.48
K(Na)	實測値	19.78	17.09	15.11

いずれも水に易溶、エチルアルコールにはメチル鹽、エチル鹽、プロピル (ノルマル) 鹽、ブチル (ノルマル) 鹽の順に難溶である。ベンゾール、石油エーテルに難溶又は不溶。

ii) カルシウム及びバリウム鹽  $[(RO)_2PSS]_2Ca(Ba)$  無水炭酸カルシウム及び同バリウムを上記にナトリウム又はカリウム鹽に順じて反應させた。いずれも炭酸ガスを發生し反應す。カルシウム鹽はいずれも透明、粘稠性を帯びた樹脂狀化合物、バリウム鹽は無色結晶。いずれも水及びアルコールに易溶又は可溶、ベンゾールに難溶。

分析値	エチル鹽	$C_3H_7O_4P_2S_4Ba$
計算値	Ba	27.02
實測値	Ba	27.54

iii) 鉛、亜鉛、ニッケル、カドミウム鹽  $[(RO)_2PSS]_2Me$

第一法：鉛鹽は醋酸鉛、亜鉛鹽は鹽化亜鉛 (99.99の亜鉛より生成した) カドミウム鹽は醋酸カドミウムを夫々醋酸又はアルコール中に溶解し、出来る限り少量のアルコール中に無機鹽と當量のヂチオ燐酸を含有させ、兩液を混合すれば亜鉛鹽を除き直ちに結晶する。亜鉛鹽はメチルは直ちに結晶を生ずるが、エチル以下は 1 夜放置した。結晶を濾過後、濾液より溶媒を溜去し生じた結晶と、先の結晶を合せ、アルコール又はベンゾールより再結晶した。

第二法：上記の無機鹽の他に硫酸ニッケルの水溶液を當量のヂチオ燐酸カリ鹽を含む水溶液中に滴下すれば結晶を生ず、この結晶は上記に準じて處理した。

鉛鹽、針狀無色水及びアルコールに殆んど不溶、石油エーテルに難溶、ベンゾールに可溶。

亜鉛鹽、メチル鹽は水に易溶、エチル鹽は難溶、イソプロピル鹽は可溶又は難溶。

ニッケル鹽、針狀、美しい紫色結晶、水に不溶、アルコール、ベンゾール、アセトンに可溶。

カドミウム鹽、無色針狀、水に不溶、アルコール、アセトンに易溶、ベンゾール、石油エーテルに難溶。

iv) 銅鹽  $[(C_2H_5O)_2PSS]Cu$

第一法：O, O-ヂエチル・ヂチオ燐酸カリ 2.24g を水 10 cc に溶解し、硫酸銅 1.25g の 30cc 溶液に滴下す。黄褐色の沈澱を得。濾過し結晶を石油エーテル 10 cc で 3 回洗滌す。1.75g m. p. 178~184°C (淡褐色) アルコールより 2 回再結晶し m. p. 187~8° を得た。収量 1.05g。洗液と再結晶の濾液を合はせ、溶媒を溜去し、褐色の結晶 2.3g を得。アルコールより再結晶を繰返し m. p. 187~8°C の結晶 0.4g を得た。

第二法：O, O-ヂエチル・ヂチオ燐酸 3.7g を鹽化第二銅 3.4g を含んだ 20 cc アルコール溶液に滴下す。直ちに反應起り沈澱を生ず。沈澱を濾過し少量の 1:1 ベンゾール—石油エーテル溶液で洗滌し、同混合液を用ひ分別再結晶を 2 回繰返し m. p. 187~8° の結晶を得。濾液及び洗液を合はせ溶媒溜去後上記混合液より 3 回分別再結晶し m. p. 70~72° の結晶を 0.75g 得た。その m. p. 及び混熔の結果過チオ鹽である事を確めた。

分析値	計算値	Cu	25.55	實測値	Cu	25.98
-----	-----	----	-------	-----	----	-------

銅鹽、水に不溶、ベンゾールに可溶、アルコール、石油、エーテル、四鹽化炭素に難溶。

v) 鐵鹽  $[(RO)_2PSS]_3Fe$  計算量の昇華鹽化鐵をアルコールに懸濁し、當量の O, O-ヂエチル・ヂチオ燐酸を含んだアルコール溶液を加へた。反應は瞬間に起り黑色沈澱を生ず。石油エーテルで洗滌、ベンゾールより再結晶し乾燥す。空氣中又は水中に長時間放置する時は油狀となる。

水に不溶、石油エーテルに難溶、ベンゾール及びアルコールに可溶。

アルコール及びピリジン中で加熱する時は構造未定の赤褐色結晶を生ず。

c) 過チオ化合物の合成

i) 濃硫酸による酸化 ゼエチル・ヂチオ燐酸 0.1 モルを冷却攪拌しつゝ、市販濃硫酸 (日本化成製) d 1.839, 20g を滴下し溫度を 30~40° に調節す。加へ終つた後 1 夜放置後生成せる結晶をガラスフィルターで濾過す。濾液に少量 (5~10 cc) のアルコールを加へ寒劑を加へた氷中に放置すれば更に結晶を生ず。結晶部分を合はせアルコールより再結晶す。収量 60~70%。m. p.

72°. 但しこの方法はメチル及びイソプロピル及びノルマル・ブチルには適用し得ず。

ii) 過酸化水素による酸化　　ジエチル・ヂチオリン酸 1.9g を水 100 cc 中に懸濁し、3% 過酸化水素水 15 cc を加へ、温度 60°C に約 10min 置き、次に室温に 30 min 放置す。ガス発生終了後冷却するが結晶化を起さず。この溶液に水酸化バリウムを滴下する時硫酸バリウムを生ず。

iii) ヨードによる酸化　　ジエチル・ヂチオリン酸 1.9g を四鹽化炭素 15 cc に溶解し、ヨード 1.3g を含む四鹽化炭素溶液を滴下す。加へ終る時ヨードの着色が明にあらはれる。溶媒を溜去後、殘溜分をアルコールより再結晶す。m. p. 72°, 収量、粗 103%, 精 86.4%。

### 3. 結　　語

O, O-ヂアルキル・ヂチオリン酸を生成した。このものはその金屬鹽が既報の文献と一致し、かつ過チオ化合物及び次報記載の鹽化物がいずれも既報と一致し、かつ分析値が計算値と合ふ點より正しいものと信ずる。

金屬化合物の數種を合成した亞鉛鹽を除き、いずれもアルキル基の小なるもの程融點が高い。亞鉛鹽はメチル鹽が水に可溶である。

過チオ化合物を合成し、硫酸酸化はエチルにのみ適することを見出した。

本報の發表を許された東北大學選鑛製鍊研究所長小野教授、終始御鞭撻を賜はつた同所和田教授、御指導御批判を賜はつた東北大學理學部化學教室藤瀬教授及び文献調査して下された同教室石川教授に心から感謝申上ます。

尙費用は昭和25年度文部省科學研究費をもつて一部あてた事を明記し當局に感謝致します。

追記　著者は本報文脱稿後近着の次の論文を知つた。Hoegberg, E. I and J. T. Cassaday: J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 557. 報文中にメチル及びノルマルプロピル・ヂチオリン酸のカリ鹽の記載あり、その m. p. はいずれも著者のものと殆ど一致した。

本報告は昭和26年6月25日　日本化學會東北支部第18回常會に於て講演した。